

Caracterização de pilhas e baterias de um coletor para reciclagem

Characterization of spent batteries collected in a recycle bin

RESUMO

O crescimento do uso de equipamentos eletrônicos portáteis, bem como sua rápida obsolescência causou um aumento na disposição de baterias. A reciclagem permite além da redução da quantidade destes materiais enviados a aterros, mas também a recuperação destes materiais. As baterias usadas neste estudo foram procedentes de um sistema de coleta da USP no segundo semestre de 2010 da Universidade de São Paulo. O resíduo foi separado em baterias originais. As baterias foram moídas e analisadas quimicamente após lixiviação com água régia. Observou-se que as baterias falsas continham 10 vezes mais chumbo do que as normais, além de uma concentração de ferro 3 vezes inferior. Analogamente o cádmio também foi superior nas baterias falsas do que as originais.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem, pilhas, baterias, caracterização

Rodrigo de Souza Dalti Pereira

Graduando do curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo São Paulo, SP, Brasil

Denise Crocce Romano Espinosa

Professora Associada.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
São Paulo, SP, Brasil
espinosa@usp.br

ABSTRACT

The growing amount of portable electronic equipments produced nowadays, as well as their quick obsolescence, increases the volume of disposed batteries. The recycling allows not only the reduction of the amount of waste sent to landfills, but also the recovery of batteries compounds. The source materials for this work (depleted batteries) were collected in the second semester of 2010 in the domains of University of São Paulo. The analyzed waste was split into original and fake batteries. The batteries were grinded and their chemical composition was determined through leaching with aqua regia. It was concluded that the fake batteries showed a lead content ten times superior and an iron content three times lower than the contents found in the original ones. The cadmium concentration of fake batteries were superior than the concentration found in the original batteries that did not belong to the NiCd type.

KEYWORDS: *Recycling, batteries, characterization*

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da tecnologia, produz-se um número cada vez maior de equipamentos eletrônicos portáteis, como telefones celulares, telefones sem fio, notebooks, relógios, lanternas, ferramentas elétricas, câmeras fotográficas, filmadoras, equipamentos médicos e brinquedos. Em 2010, no Brasil, a produção de celulares foi de 61 milhões de unidades e a de notebooks foi de 7,15 milhões de unidades, segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica - ABINEE (2011). Os dispositivos eletrônicos portáteis requerem pilhas e baterias, as quais fornecem a energia necessária para que possam executar suas funções. Consequentemente, há um aumento da quantidade de pilhas e baterias usadas que são descartadas quando alcançam o final de sua vida útil.

Além da crescente produção de dispositivos eletro-eletrônicos, a obsolescência dos dispositivos aumenta o volume de pilhas e baterias descartadas. Os produtos considerados “antigos” são descartados, juntamente com as pilhas e baterias contidas em seu interior.

As pilhas e baterias contêm metais e substâncias nocivas ao meio ambiente e ao ser humano, como chumbo, cádmio, mercúrio, hidróxido de potássio e cloreto de amônio. Entretanto, as pilhas e baterias são descartadas normalmente de maneira indevida junto com o lixo doméstico comum (plásticos, papéis e matéria orgânica) e é destinada, desse modo, a aterros sanitários e vazadouros a céu aberto, podendo contaminar o solo, lençóis freáticos e cursos de água próximos, ou a incineradores, por meio dos quais metais são eliminados na atmosfera e cinzas com metais podem ser lixiviadas (BERNARDES et al, 2004).

Além do descarte incorreto, a contaminação do ambiente também pode ser agravada pela

existência de pilhas e baterias falsas, as quais contêm rótulos semelhantes aos das pilhas originais, com a finalidade de passarem despercebidas pelo consumidor e, desse modo, conseguirem ser vendidas.

Por meio da reciclagem, não só reduz-se a quantidade dessa sucata enviada a aterros e lixões, diminuindo a possibilidade de contaminação, como também diminuem-se a utilização de recursos naturais, o desperdício de matéria-prima na produção de novos materiais e o consumo de energia, já que além da reciclagem promover a recuperação de metais e compostos presentes nas pilhas e baterias, a produção secundária de materiais utiliza menos energia que a produção primária.

Legislação

Diretiva Europeia 2006/66

A Diretiva Europeia EC 2006/66 é a atual legislação europeia sobre pilhas e baterias. Ela engloba todos os tipos de pilhas e baterias considerando seus diversos tamanhos, massas, composições e usos (DIRETIVA EUROPEIA, 2006).

A diretiva proíbe que sejam colocadas no mercado pilhas e baterias contendo teores acima de 0,0005% de mercúrio, de 0,002% de cádmio e de 0,004% de chumbo, e determina as seguintes metas de coleta aos Estados-Membros: 25% até setembro de 2012 e 45% até setembro de 2016 (DIRETIVA EUROPEIA, 2006).

Há a obrigação de haver pontos de coleta onde os consumidores podem descartar as pilhas e baterias usadas sem que haja obrigação de pagar taxa ou comprar uma nova bateria. Os fabricantes desses produtos não podem se recusar a aceitar a devolução das pilhas e baterias usadas, e os aparelhos que utilizem esses dispositivos devem conter instruções que mostrem de que modos as pilhas e baterias podem

ser removidas de forma segura (DIRETIVA EUROPEIA, 2006).

Os processos de reciclagem nos Estados-Membros devem alcançar os seguintes objetivos (DIRETIVA EUROPEIA, 2006):

- Reciclagem de 65% do conteúdo das baterias de chumbo ácido, visando a maior recuperação possível de chumbo;
- Reciclagem de 75% do conteúdo das baterias de níquel-cádmio, visando a maior recuperação possível de cádmio;
- Reciclagem de 50% do conteúdo das outras pilhas e baterias descartadas.

Resolução CONAMA n° 401 de 2008

A resolução CONAMA n° 401 de 2008 estabelece os teores máximos de chumbo, cádmio e mercúrio permitidos para pilhas e baterias comercializadas no Brasil e os critérios e padrões para o seu gerenciamento ambientalmente adequado (CONAMA, 2008). Assim, como a Diretiva Europeia 2006/66/EC, a resolução tem como objetivo minimizar os impactos causados pela disposição incorreta desses produtos.

A resolução institui aos fabricantes nacionais e importadores de pilhas e baterias o dever de apresentarem ao órgão ambiental competente um plano de gerenciamento que envolva a destinação correta desses produtos. Os fabricantes e os estabelecimentos que comercializam tais produtos devem receber dos consumidores as pilhas e baterias coletadas por meio da instalação de pontos de recolhimento. A resolução proíbe não só a disposição das pilhas e baterias em aterros não licenciados e em corpos d'água, como também a queima a céu aberto ou

Tabela 1 – Composição da sucata coletada (em porcentagem em massa)

	Porcentagem
Pilhas Alcalinas	51,7
Pilhas Secas	22,0
Baterias de NiCd	1,8
Baterias de NiMH	4,9
Baterias de íons de lítio	1,8
Pilhas botão	0,3
Baterias de Pb-ácido	12,8
Pilhas Falsas	2,1
Não identificadas	1,5
Pilhas Oxialcalinas	< 0,1
Carcaças de celular	0,9
Circuitos de celular	0,1
TOTAL	100,0

incineração em instalações não licenciadas (CONAMA, 2008).

Além disso, teores máximos dos metais perigosos são estabelecidos para as pilhas e baterias secas e alcalinas comercializadas, fabricadas no Brasil ou importadas (CONAMA, 2008). Esses teores são:

- 0,0005% em massa de mercúrio;
 - 0,002% em massa de cádmio;
 - 0,1% em massa de chumbo.
- Pode-se observar que os teores máximos de mercúrio e cádmio são os mesmos estabelecidos na Diretiva Europeia.

Instrução Normativa N°8, de 3 de setembro de 2012

A Instrução Normativa nº 8, de 3 de setembro de 2012, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, impõe que fabricantes nacionais e importadores de pilhas e baterias devam emitir um laudo físico-químico contendo a

composição química das mesmas, quando os sistemas eletroquímicos forem de zinco-manganês, alcalino-manganês e chumbo-ácido. Além disso, sempre que o produto apresentar alteração técnica, um novo laudo deve ser gerado. O laudo deve apresentar os teores de metais perigosos contidos nas pilhas e baterias: devem ser fornecidos os teores de mercúrio, cádmio e chumbo quando os sistemas eletroquímicos forem de zinco-manganês e alcalino manganês; e os teores de mercúrio e cádmio, quando forem de chumbo-ácido (DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, 2012).

A Instrução Normativa estabelece também que os importadores têm a obrigação legal de afixar nas pilhas e baterias, antes de sua comercialização, informações como riscos à saúde humana e ao ambiente e necessidade de devolvê-las ao revendedor ou à rede de assistência técnica autorizada (DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, 2012).

MATERIAIS E MÉTODOS

O lote de pilhas e baterias descartadas após o uso, objeto do estudo, foi fornecido pelo programa Poli USP Recicla, coordenado pela COCESP e pela Escola Politécnica da USP (2010), e se trata do material coletado no segundo semestre de 2010 na Escola Politécnica da USP.

Os diferentes tipos de pilhas e baterias foram separados manualmente e classificados. Os tipos encontrados foram: pilhas e baterias alcalinas, secas, de NiCd, NiMH, de íons de lítio, Li-polímero, pilhas botão, oxi-alcalinas e baterias seladas de chumbo ácido.

Na análise da sucata encontraram-se também pilhas falsas, placas de circuito impresso de celular, carcaças de celular, lixo comum (como papéis e copos plásticos) e pilhas e baterias cujos invólucros não continham informação alguma sobre a composição e que foram classificadas, portanto, como não identificadas. As pilhas falsas possuem rótulos muito semelhantes aos das pilhas usuais a fim de passarem despercebidas pelo consumidor e são de marcas

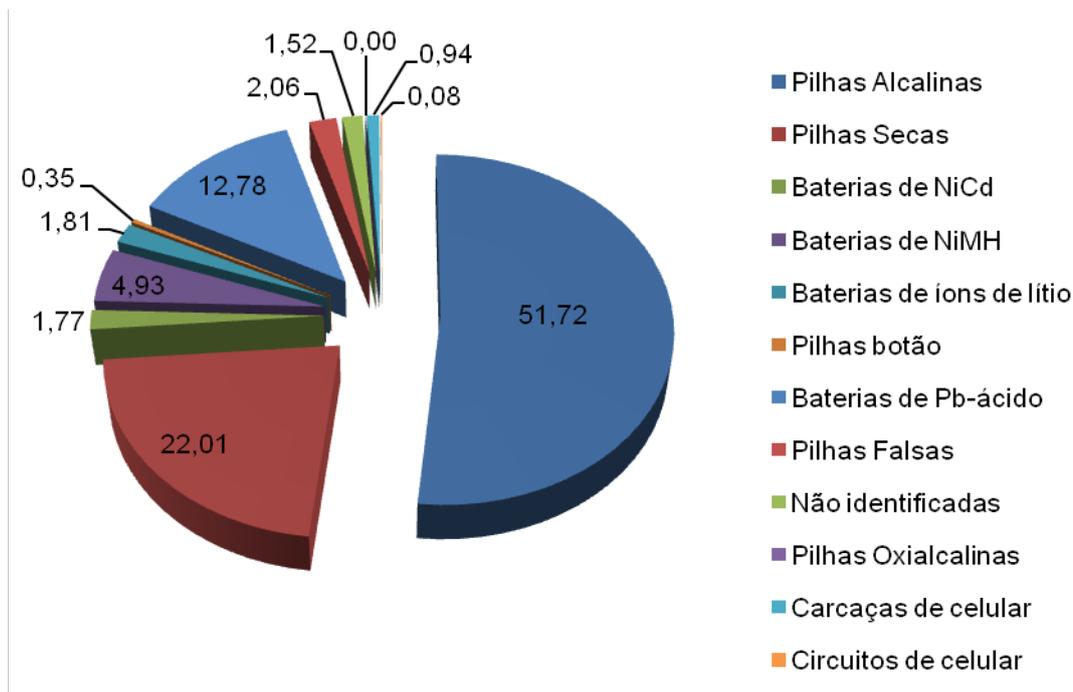


Figura 1 – Composição do lote de sucata (em porcentagem em massa)

desconhecidas; além disso, as pilhas falsas eram, majoritariamente, do tipo alcalina e seca.

Os diferentes tipos de baterias foram pesados para determinação da composição do lote coletado pela Poli USP Recicla. A partir deste lote foi preparada uma amostra representativa dessa composição de aproximadamente 10 kg.

Para cominuir as pilhas e baterias, foi feita a moagem das pilhas originais e das pilhas falsas em um moinho de facas com grelha de 3 mm. O montante moído foi homogeneizado e quarteado.

Caracterização

Para a caracterização das amostras, uma alíquota de 10 g das pilhas originais e das pilhas falsas foi submetida à lixiviação com água régia durante 24 horas, à temperatura ambiente, sob agitação e adotando-se relação sólido-líquido igual a 1 : 15. Em seguida, foi feita a diluição dos licores da lixiviação para que eles fossem enviados para análise química, realizada por

espectrofotômetro de emissão óptica por indução de plasma (ICP – OES).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição do lote de pilhas e baterias

A composição do lote de pilhas e baterias coletado na Escola Politécnica referente ao segundo semestre de 2010 é mostrada na Tabela 1 e ilustrada na Figura 1. A massa total pesada foi de aproximadamente 275 kg.

As pilhas e baterias alcalinas correspondem a 52% e as pilhas e baterias secas a 22 % do lote estudado. Esses dois tipos de pilhas são os mais comuns e respondem juntos a quase três quartos (74%) da sucata analisada. Já as pilhas falsas representam apenas 2 % do material total coletado.

Embora as baterias de chumbo-ácido representem 13% em massa do lote estudado, a quantidade encontrada delas foi inferior à de outras pilhas e baterias. Essa porcentagem é explicada pelo

fato de uma bateria selada de chumbo ser muito mais pesada (sua massa varia entre 1,5 kg e 2 kg) que uma bateria, por exemplo, alcalina, cuja massa é de aproximadamente 25 g.

Espinosa (2008) determinou a composição de um lote de pilhas e baterias exauridas fornecidas pela Organização Não-Governamental (ONG) Antena-Verde, sediada na cidade de São Paulo. Esse lote corresponde às pilhas e baterias coletadas no período de um mês em um ponto de coleta localizado na Zona Oeste da cidade de São Paulo.

A fim de se realizar a comparação com o lote de Espinosa (2008), serão desconsideradas as baterias de chumbo-ácido presentes na sucata coletada na Escola Politécnica, já que na amostra analisada por Espinosa (2008) não havia esse tipo de bateria. A Tabela 2 exhibe, em sua primeira coluna de valores, denominada “POLI-USP”, a composição da sucata coletada na Escola Politécnica da USP (Tabela 1), e na segunda coluna de valores, denominada “Espinosa”, a

Tabela 2 – Composição da sucata coletada na Escola Politécnica e do lote estudado por Espinosa

	Porcentagem	
	POLI-USP	Espinosa ^[7]
Pilhas Alcalinas	59,3	60,0
Pilhas Secas	25,2	34,8
Baterias de NiCd	2	1,8
Baterias de NiMH	5,6	1,4
Baterias de íons de lítio	2,1	0,7
Pilhas botão	0,4	-
Pilhas Falsas	2,1	-
Não identificadas	1,5	0,5
Pilhas Oxialcalinas	0,04	0,1
Carcasas de celular	0,9	-
Circuitos de celular	0,1	-

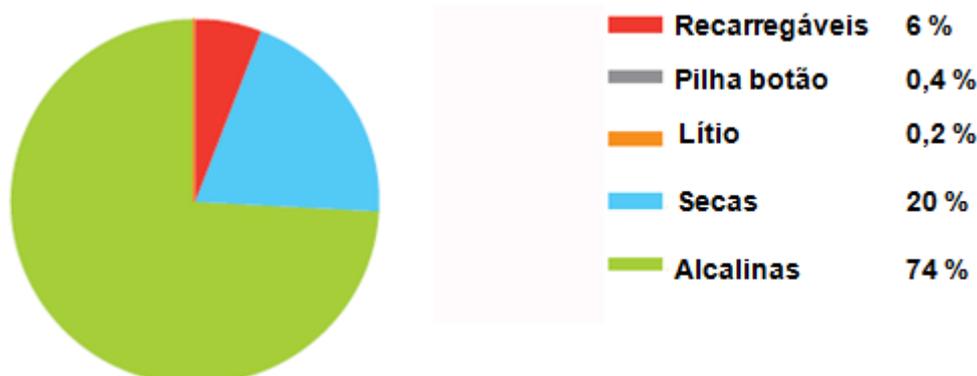


Figura 2 – Composição do montante de pilhas e baterias vendidas no mercado europeu em 2009 (em porcentagem em massa) (EPBA, 2010)

composição do lote estudado por Espinosa (2008).

É possível observar que as porcentagens correspondentes às pilhas alcalinas, às baterias de NiCd e às pilhas oxi-alcalinas, em ambos os estudos, são semelhantes. A sucata coletada na Escola Politécnica da USP, em comparação com o lote analisado por Espinosa (2008), apresentou quantidades superiores de baterias de NiMH e baterias de íons de lítio e quantidades inferiores de pilhas secas.

A Figura 2 mostra a composição em massa das pilhas vendidas no mercado europeu. Pode-se observar que a quantidade de pilhas e baterias alcalinas vendidas corresponde a 74% do total e a quantidade correspondente de pilhas secas (de Zn-C), corresponde a 20% (EPBA, 2010).

Considerando que a maior parte dessas pilhas e baterias virará sucata em poucos meses, será feita a comparação da composição da sucata coletada no presente estudo

com a composição das pilhas e baterias vendidas na Europa. Como a composição do lote europeu não apresenta baterias de chumbo-ácido, que são mais pesadas, como explicado anteriormente, a comparação será feita com os dados da Tabela 2. As porcentagens correspondentes às pilhas secas relativas ao total delas vendido na Europa e o total encontrado na sucata coletada nos domínios da Escola Politécnica se mostraram próximas, sendo, respectivamente,

Tabela 3 – Composição da amostra montada

	Massa (g)	Porcentagem
Pilhas Alcalinas	5.095	49,6
Pilhas Secas	2.209	21,5
Baterias de NiCd	179	1,7
Baterias de NiMH	495	4,8
Baterias de íons de lítio	194	1,9
Pilhas botão	35	0,3
Baterias de Pb-ácido	1.562	15,2
Pilhas Falsas	208	2,0
Não identificadas	152	1,5
Pilhas Oxialcalinas	0	0
Carcaças de celular	118	1,1
Circuitos de celular	19	0,2
TOTAL	10.266	100

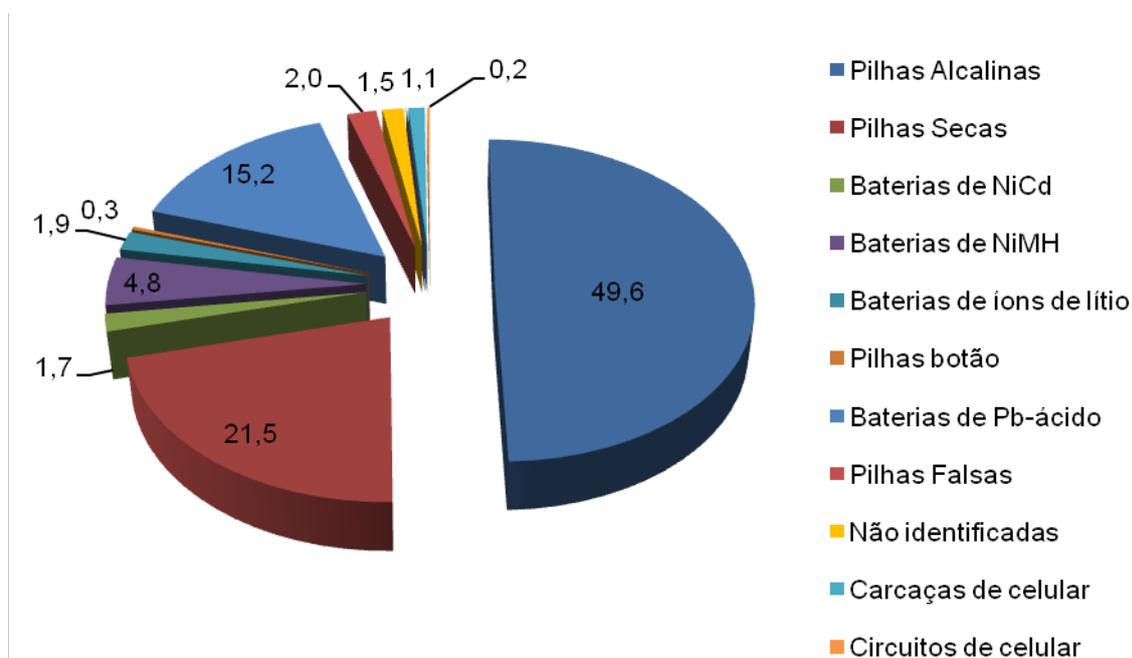


Figura 3 – Composição da amostra representativa do lote de sucata (porcentagem em massa)

20% e 22%. Enquanto no mercado europeu a porcentagem vendida de pilhas alcalinas responde por aproximadamente três quartos do total vendido (EPBA, 2010), a quantidade encontrada dessas pilhas representa 60 % de toda a

sucata recolhida na Escola Politécnica e de todo o lote estudado por Espinosa (2008).

Uma amostra representativa (de cerca de 10 kg) da população de pilhas e baterias foi montada e sua composição é

mostrada na Tabela 3 e ilustrada na Figura 3. Procurou-se manter as composições da amostra representativa e do lote estudado semelhantes, fato que pode ser verificado pela comparação entre a Figura 1 e a Figura 3.

Tabela 6 – Balanço de massa da moagem das pilhas originais em grelha de 3 mm

Antes (g)	Depois (g)			Perda (g)	
	Moído	Grelha	Soma	%	
6.893	6.429	125	6.554	339	4,9

Tabela 5 – Balanço de massa da moagem das pilhas falsas em grelha de 3 mm

Antes (g)	Depois (g)			Perda (g)	
	Moído	Grelha	Soma	%	
207,3	122,8	43,5	166,3	41,0	19,8

Tabela 4 – Composição das pilhas originais e das pilhas falsas determinada por análise química por ICP-OES (dados em porcentagem em massa)

	Originais	Falsas
Fe	19,47	5,80
Mn	26,00	27,37
Zn	21,35	41,54
Ni	2,74	0,84
Cu	1,90	0,29
K	2,64	0,75
Al	0,49	0,85
Co	0,58	0,19
Cd	0,35	0,10
Pb	0,02	0,23
Insolúveis	8,07	27,12

Por representarem uma porcentagem desprezível no lote (0,04%, Tabela 2), as pilhas oxialcalinas não foram contabilizadas na montagem da amostra.

Moagem

Na etapa de moagem, foram utilizados um moinho de facas

e uma grelha cujas aberturas circulares contêm 3 mm de diâmetro. A Tabela 2 e a Tabela 3 mostram o balanço de massa da operação unitária de moagem, respectivamente, para as pilhas originais e para as pilhas falsas. A coluna denominada “grelha” corresponde à quantidade de material que sobrou na grelha ao fim da operação.

A perda correspondente à moagem das pilhas falsas (19,8%) é cerca de quatro vezes maior que a perda na moagem das pilhas e baterias originais (4,9%). Isso pode ser explicado pelo fato de que como a massa de pilhas falsas (207 g) é bastante inferior à das pilhas originais (quase 7 kg), uma perda de 41 g no processo corresponde a uma maior porcentagem de perda.

Ocorre perda no processo devido ao fato de o exaustor sugar partículas leves e finas e de partículas caírem fora do recipiente que recebe o material moído.

Comparação da composição

A Tabela 6 fornece a composição química das pilhas denominadas originais e das pilhas falsas.

É importante destacar que a concentração de chumbo, que é um metal tóxico, é dez vezes maior nas pilhas falsas (0,23 %) do que nas pilhas e baterias originais (0,02 %). Esse resultado ajuda a confirmar que as pilhas falsas são feitas sob menor ou nenhuma preocupação com o teor de metais perigosos utilizados.

As concentrações de chumbo das pilhas originais e das pilhas falsas encontram-se acima da concentração permitida pela Diretiva Europeia 2006/66 (0,004%). Entretanto, o teor máximo de chumbo permitido pela Resolução CONAMA nº 401 de 2008 (0,1%) é obedecido pelo teor das pilhas originais (0,02%), embora o mesmo não aconteça para as pilhas falsas (0,23%).

A caracterização química quanto ao teor de mercúrio não foi realizada, pois não havia solução padrão disponível para o espectrofotômetro de emissão óptica por indução de plasma (ICP – OES) fazer a leitura deste elemento.

A amostra moída apresenta 1,7 % de baterias de NiCd (Tabela 3). As baterias de NiCd, segundo Huang *et al* (2010), apresenta 17,6 % de cádmio, 20,4 % de níquel, 31,6 % de ferro e 2,6 % de outros metais (porcentagens mássicas); por balanço de massa para o elemento cádmio, espera-se então que, no lote analisado, a concentração de cádmio oriunda somente de baterias de NiCd seja de 0,30 %. A diferença de 0,05 % observada entre o valor de 0,30 % e o encontrado na Tabela 6 (0,35 %), deve-se a concentrações residuais de cádmio encontradas em pilhas de tipos diferentes que as de

NiCd. É possível afirmar, portanto, que as pilhas falsas, as quais não englobam baterias de NiCd e as quais são compostas principalmente por pilhas alcalinas e secas, apresentam teor de cádmio (0,10%, Tabela 6) superior ao teor (0,05 %) encontrado nas pilhas e baterias originais que não as de NiCd.

As concentrações de níquel, cobre e cobalto foram menores nas pilhas falsas do que nas originais pelo fato de que a quantidade de pilhas e baterias falsas coletadas era composta predominantemente por pilhas alcalinas e secas, cujos constituintes principais não são o níquel, o cobre e o cobalto.

A concentração de ferro nas pilhas falsas (5,8 %) é três vezes menor que nas pilhas originais (19,5 %). A diferença de concentrações pode ser explicada por uma possível substituição da carcaça de aço, componente de pilhas e baterias originais, por carcaças de plástico, frequentemente encontradas nas pilhas falsas. Isso é corroborado pelo fato de que a porcentagem de insolúveis, compostos por plástico, papel e grafite, é maior para as pilhas falsas (27 %) do que para as pilhas originais (8 %).

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1. Pela composição da sucata de pilhas e baterias analisada, observa-se que a coleta foi desrespeitada pelos consumidores: foram encontrados copos plásticos e papéis, que deveriam ser destinados ao lixo doméstico comum.
2. No lote de sucata foram encontradas pilhas falsas, cujos rótulos procuram imitar as marcas mais conhecidas, de modo a passarem

despercebidas pelo consumidor.

3. As pilhas e baterias alcalinas e secas corresponderam a aproximadamente 74 % da sucata coletada.
4. A concentração de chumbo é dez vezes maior nas pilhas falsas do que nas pilhas originais.
5. As pilhas falsas apresentam teor de cádmio superior ao das pilhas originais de tipos diferentes da de NiCd.
6. A concentração de ferro nas pilhas falsas é três vezes menor que nas pilhas originais, devido à substituição da carcaça de aço, componente das pilhas e baterias originais, por carcaças de plástico, frequentemente encontradas nas pilhas falsas.
7. O teor máximo de chumbo permitido pela Resolução CONAMA nº 401 de 2008 é obedecido pelo montante de pilhas originais analisadas, embora seja desrespeitado pelas pilhas falsas. As concentrações de chumbo, tanto para as pilhas originais, quanto para as pilhas falsas, não atendem à concentração máxima permitida pela Diretiva Europeia 2006/66.

REFERÊNCIAS

ABINEE - Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica. <<http://www.abinee.org.br>>. Acesso em: 8 Julho 2011.

BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **Recycling of batteries: a review of current processes and technologies**. Journal of Power Sources, v. 130, p. 291-298, 2004.

Diretiva Europeia 2006/66/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 6 de Setembro de 2006. Jornal Oficial da União Europeia. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:266:0001:0014:en:PDF>>. Acesso em: 15 Julho 2011.

Recebido em: jan/2012
Aprovado em: dez/2012

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO – Seção
1. **Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – Instrução Normativa Nº 8, de 3 de setembro de 2012.** nº 172, p. 153. Disponível em <<http://www.in.gov.br/autenticidade.html>>. Código requerido: 00012012090400153>. Acesso em: 01 out 2012.

ESPINOSA, D.C.R. **Reciclagem de pilhas e baterias.** 2008. 144 p. Dissertação (Livre-Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. p. 53, 54, 72, 73 e 75

EPBA (European Portable Battery Association) - EPBA 2010 Sustainability Report. Disponível em: <<http://www.epbaeurope.net>>. Acesso em: 11 Julho 2011.

HUANG, K.; LI, J.; XU, Z.
Characterization and recycling of cadmium from waste nickel-cadmium batteries. Waste Management, v. 30, p. 2292-2298, 2010.

POLI USP Recicla. Disponível em: <<http://www.poli.usp.br/recicla>>. Acesso em: 10 Dezembro 2010.

Resolução CONAMA nº 401 de 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=589>>. Acesso em: 10 Janeiro 2011.